

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 873 505**

51 Int. Cl.:

C08L 23/12 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 23/20 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2016** **E 16195587 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.03.2021** **EP 3315551**

54 Título: **Composición de polipropileno heterofásico con propiedades ópticas y mecánicas mejoradas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.11.2021

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT

72 Inventor/es:

GAHLEITNER, MARKUS;
WANG, JINGBO;
BERGER, FRIEDRICH y
LILJA, JOHANNA

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 873 505 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de polipropileno heterofásico con propiedades ópticas y mecánicas mejoradas

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de polipropileno heterofásico nucleado, que muestran propiedades mejoradas en vista del comportamiento mecánico y óptico, así como bajas cantidades de sustancias extraíbles.

La presente invención también se refiere a películas, láminas u otros artículos finales hechos de la composición de polipropileno heterofásico, así como a su uso en envases, especialmente en aplicaciones de envasado de alimentos.

10

Información de antecedentes

- 15 Los polímeros heterofásicos son polímeros que tienen una fase de matriz y una fase dispersa. La fase de matriz es habitualmente un homopolímero de propileno o una fase de copolímero de propileno/etileno y/o α -olefina y la fase dispersa es habitualmente un copolímero de caucho de etileno/ α -olefina.

- 20 Los copolímeros de propileno heterofásico están bien establecidos en muchas aplicaciones en la industria de los polímeros y del envasado debido a su buen equilibrio rigidez/impacto junto con propiedades ópticas aceptables. Las composiciones de polipropileno heterofásico normalmente muestran una baja cantidad de sustancias extraíbles y, por lo tanto, pueden usarse para aplicaciones donde se necesitan bajas cantidades de volátiles.

- 25 Para todas estas aplicaciones, es una petición continua de la industria tener productos a mano que muestren una mejor rigidez, mejor comportamiento óptico, mejor comportamiento de impacto y menor cantidad de sustancias extraíbles al mismo tiempo:

25

Los polímeros con mayor rigidez se pueden convertir en artículos con menor espesor de pared, lo que permite ahorrar material y energía.

- 30 Los polímeros con buenas propiedades ópticas, turbidez especialmente baja, son deseados para los artículos relacionados con el consumidor para que proporcionen buenas propiedades "transparentes" sobre el contenido de los productos envasados.

- 35 Los polímeros con bajas cantidades de extraíbles son especialmente deseables en aplicaciones relacionadas con alimentos, por ejemplo, para aplicaciones de envasado de alimentos, de hervir en la bolsa, etc. Otros deseos de aplicaciones relacionadas con la comida se refieren al comportamiento de apertura ("apertura fácil"), manteniendo el contenido seguro antes de abrirlo.

- Las demandas pueden suponer un reto, ya que muchas propiedades de los polímeros están directa o indirectamente interrelacionadas, es decir, la mejora de una propiedad específica solo se puede llevar a cabo a expensas de otra propiedad.

- 40 La rigidez se puede mejorar, por ejemplo, aumentando la cristalinidad y/o la cantidad relativa de homopolímero dentro de la composición. Como consecuencia, el material se vuelve más frágil, lo que da como resultado malas propiedades de impacto y/o peores propiedades ópticas.

- 45 Los copolímeros de propileno heterofásico tienen una buena resistencia al impacto en un amplio intervalo de temperaturas, pero esto normalmente va acompañado de una transparencia bastante baja. La resistencia al impacto está influenciada principalmente por la cantidad de caucho, su peso molecular y su composición.

- 50 Generalmente se sabe que además de la cantidad de caucho, su peso molecular, respectivamente, la viscosidad intrínseca, así como el contenido de comonomero, afectan al rendimiento mecánico y óptico. Como se explica, por ejemplo, en el artículo de Gahleitner *et al.*, J.Appl.Polym.Sci. 130 (2013) 3028-3037, el aumento de la cantidad de caucho es el único parámetro sencillo en este contexto. El contenido relativo de comonomero en la fase de caucho afecta a la estructura de la fase así como a la resistencia al impacto de formas complejas, y el peso molecular de la fase de caucho tiene un efecto altamente no lineal sobre la resistencia al impacto, además, dependiendo de la geometría. Los tres parámetros también definen la cantidad de sustancias extraíbles.

55

Descripción de la técnica anterior:

- 60 El documento WO2004/055101 se refiere a una película plana para termoconformado con alta tenacidad, alta rigidez y alta transparencia, que comprende una composición de poliolefina y un agente alfa-nucleante. Las propiedades ópticas, especialmente la turbidez, son elevadas, al igual que los valores dados para los extraíbles en hexano mediante el método de FDA ($C6_{FDA}$).

- 65 El documento EP1661935 se refiere a una película fundida o película soplada que comprende una composición que comprende del 80 al 95 % en peso de una matriz de polipropileno (A) con un MFR de 1 a 30 g/10 min siendo un homopolímero o un copolímero, que tiene un contenido de comonomero o menos del 3 % en peso, del 5 al 20 % en peso de un caucho de etileno-propileno (EPR) (B) con al menos 55 % en peso de propileno y que tiene una viscosidad

intrínseca (VI) de 1 a 2,5 dl/g y de 0,0001 a 1 % en peso de un agente nucleante. Estos materiales son bastante blandos y muestran cantidades relativamente altas de extraíbles en hexano a través del método FDA (C_{6FDA}).

- 5 Todas las composiciones de polipropileno heterofásico mencionadas anteriormente se producen utilizando un catalizador de Ziegler-Natta, en particular, un catalizador de Ziegler-Natta de alto rendimiento (llamado DE tipo de cuarta y quinta generación para diferenciarlo del de bajo rendimiento, también conocidos como catalizadores de Ziegler-Natta de segunda generación), que comprende un componente catalizador, un componente cocatalizador y un donante interno basado en composiciones de ftalato.
- 10 Sin embargo, se sospecha que algunas de estas composiciones de ftalato generan efectos negativos para la salud y el medio ambiente y probablemente se prohibirán en el futuro. Además, existe una demanda creciente en el mercado de "polipropileno sin ftalatos" adecuado para diversas aplicaciones, por ejemplo, en el campo envasado y aplicaciones médicas y alimentarias.
- 15 El documento WO 2015/197434 A1 se refiere a una composición de polipropileno nucleado que comprende al menos un homopolímero de propileno basado en un catalizador de Ziegler-Natta sin ftalato con un éster de citraconato como donante interno en el que la composición de polipropileno nucleado y/o el homopolímero de propileno pueden estar libres ésteres de ácido ftálico así como sus productos de descomposición respectivos. La composición de polipropileno nucleado tiene un equilibrio de rigidez/impacto mejorado. Tanto el documento WO 2016066446 A1 como el documento
- 20 EP 3015504 A1 se refieren a composiciones de polipropileno heterofásico basadas en un catalizador de Ziegler-Natta no ftalato con un éster de citraconato como donante interno. Sin embargo, las composiciones reivindicadas no son adecuadas para aplicaciones de envasado muy transparentes.

Objetivo de la invención

- 25 Por tanto, un objetivo de la presente invención era proporcionar una composición de polipropileno heterofásico, que muestra valores más altos de rigidez (es decir, módulo de flexión o tracción) que los materiales conocidos en la técnica, pero aún tienen valores similares o más altos en el comportamiento al impacto (tales las pruebas de impacto a la caída libre del dardo, DDI o impacto Charpy), así como propiedades ópticas similares o mejores, mientras que los extraíbles se mantienen en un nivel bajo conocido o en un nivel más bajo que el conocido hasta ahora.
- 30

Otro objetivo de la presente invención era proporcionar una composición de polipropileno heterofásico que se pueda convertir tanto en películas sopladadas como en películas fundidas, en donde estas películas también se caracterizan por una rigidez mejorada, mientras que el comportamiento óptico al impacto o los extraíbles se mantienen a niveles conocidos o se mejoran ligeramente.

35

Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar composiciones de polipropileno heterofásico, que después de la conversión a películas muestran una rigidez mejorada, así como características de fácil desgarro y niveles bajos de extraíbles, mientras que el comportamiento al impacto y óptico se mantienen en niveles conocidos. La invención se basa en el sorprendente hallazgo de que el objetivo mencionado anteriormente se puede lograr proporcionando una composición de polipropileno heterofásico caracterizada por un MFR_{230/2.16} según la norma ISO1133 de, como máximo, 6,0 g/10 min y que comprende

40

- 45 a. $\geq 80,0$ % en peso de un homopolímero de polipropileno y
 b. $\leq 20,0$ % en peso de una fracción de caucho elastomérico de etileno-propileno, y
 c. un agente nucleante polimérico y
 d. al menos otro agente nucleante o clarificante,

50 en donde la composición de polipropileno heterofásico se caracteriza además por una fracción soluble en xileno (XCS) de 5,0 a 20,0 % en peso y por que la fracción de caucho de etileno-propileno elastomérico (b) tiene un C₂ (XCS) de 20,0 a 38,0 % en peso y en donde el al menos otro agente nucleante o clarificante (d) se selecciona de los grupos de

- 55 (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos,
 (ii) sales de diésteres de ácido fosfórico, y
 (iii) derivados de sorbitol y derivados de nonitol.

En una realización especial, la presente invención contempla artículos extruidos, como, por ejemplo, películas, láminas o cintas, bolsas o saquitos hechos de la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención.

60 En una realización especial adicional, la presente invención contempla el uso de tales artículos hechos de la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención, preferentemente, en envasado alimentario.

Descripción detallada:

65 La composición de polipropileno heterofásico de la presente invención se caracteriza por un índice de fluidez MFR_{230 °C/2.16 kg}, medido según la norma ISO1133 de, como máximo, 6,0 g/10 min, tal como 5,0 g/10 min, o menos

como 4,5 g/10 min o menos.

Preferentemente, el MFR 230 °C/2,16 kg es de al menos 1,5 g/10 min, tal como al menos 2,0 g/10 min o al menos 2,5 g/10 min.

5 Los intervalos preferidos para el MFR de la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención son 1,5-6,0 g/10 min, 2,0-5,0 g/10 min o 2,5-4,5 g/10 min.

10 La composición de polipropileno heterofásico de la presente invención puede comprender una cantidad de comonomero en el intervalo de 2,0-6,0 % en peso, tal como 2,5- 5,9 % en peso, preferentemente 2,6-5,8 % en peso.

15 Los comonomeros presentes en la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención pueden ser etileno y/o una alfa-olefina C4-C10 similar a 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, etc. o una mezcla de los mismos. Se prefiere especialmente que el comonomero sea etileno.

La composición de polipropileno heterofásico de la presente invención comprende al menos 80,0 % en peso de un homopolímero de propileno (a), preferentemente, al menos 82,0 % en peso, más preferentemente al menos 83,0 % en peso.

20 La composición de polipropileno heterofásico de la presente invención puede comprender hasta 95,0 % en peso del homopolímero de propileno (a), preferentemente hasta 94,0 % en peso y, más preferentemente, hasta 93,0 % en peso.

25 Preferentemente, el homopolímero de propileno (a) está presente en la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención con 80,0-95,0 % en peso, como 82,0-94,0 % en peso, tal como 83,0-93,0 % en peso.

En el contexto de la presente invención se entiende que el homopolímero de propileno (a) comprende hasta un 1,0 % en peso de comonomeros diferentes al propileno, preferentemente, hasta 0,5 % en peso, tal como hasta 0,3 % en peso.

30 Los comonomeros presentes en el homopolímero de propileno (a) pueden ser etileno y/o una alfa-olefina C4-C10 como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, etc. o una mezcla de los mismos. Se prefiere especialmente que en la presente invención el comonomero sea etileno.

35 Alternativamente, se prefiere el homopolímero de propileno (a) que consiste únicamente en unidades de monómero de propileno.

La composición de polipropileno heterofásico de la presente invención comprende hasta el 20 % en peso de una fase dispersa que comprende un caucho de etileno propileno (b), preferentemente hasta 18,0 % en peso, más preferentemente hasta 17,0 % en peso.

40 La composición de polipropileno heterofásico de la presente invención puede comprender al menos 5,0 % en peso del caucho de etileno propileno (b), preferentemente, al menos 6,0 % en peso, más preferentemente, al menos 7,0 % en peso.

45 La composición de polipropileno heterofásico de la presente invención comprende una matriz que es un homopolímero de propileno (a) y dispersa en ella un caucho de etileno propileno (b). De este modo, la matriz contiene inclusiones (finamente) dispersas que no son parte de la matriz y dichas inclusiones contienen el caucho de etileno propileno (b). El término inclusión indica que la matriz y la inclusión forman fases diferentes dentro de la composición de polipropileno heterofásico. La presencia de segundas fases o las denominadas inclusiones son, por ejemplo, visibles mediante microscopía de alta resolución, como microscopía electrónica o microscopía de fuerza atómica o mediante análisis térmico dinámico (DMTA). Específicamente, en el DMTA, la presencia de una estructura multifásica puede identificarse mediante la presencia de al menos dos temperaturas de transición vítrea distintas.

50 La composición de polipropileno heterofásico de la presente invención exhibe así al menos dos transiciones vítreas (Tv) en DMTA a temperaturas significativamente diferentes. Una Tv relacionada con el componente homopolímero de propileno (a) se encuentra en el intervalo de -5,0 a 5,0 °C, otra Tv relacionada con el caucho de etileno propileno (b) se sitúa en el intervalo de -55 a -35 °C.

60 De acuerdo con una realización preferida (I), la composición de polipropileno heterofásico comprende 88,0-93,0 % en peso del homopolímero de polipropileno (a) y 7,0-12,0 % en peso de caucho de etileno propileno (b). Las respectivas composiciones combinan una mayor rigidez con una resistencia al impacto limitada pero suficiente.

65 De acuerdo con otra realización preferida (II), la composición de polipropileno heterofásico comprende 82,0-85,5 % en peso del homopolímero de polipropileno (a) y 14,5-18,0 % en peso de caucho de etileno propileno (b). Las respectivas composiciones combinan una mayor resistencia al impacto con una limitada, pero satisfactoria rigidez.

La expresión "fase de caucho de etileno-propileno" denota el material que está esencialmente disperso en la matriz y es soluble en p-xileno en las condiciones descritas como fracción soluble en xileno en frío (XCS).

5 La fase de caucho de etileno-propileno está compuesta por unidades de monómero de propileno y etileno, en donde las unidades de monómero de etileno están presentes en una cantidad de 20,0-38,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo de 22,0-37,0 % en peso, más preferentemente, en el intervalo del 24,0-36,0 % en peso.

10 La composición de polipropileno heterofásico de la presente invención tiene una fracción soluble en xileno frío (XCS) en el intervalo de 5,0-20,0 % en peso, preferentemente, en el intervalo de 6,0-19,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 7,0-18,0 % en peso.

De acuerdo con una realización preferida (I), la composición de polipropileno heterofásico tiene una fracción XCS en el intervalo de 7,0-12,0 % en peso.

15 De acuerdo con otra realización preferida (II), la composición de polipropileno heterofásico tiene una fracción XCS en el intervalo de 14,5-18,0 % en peso.

20 La cantidad de extraíbles en hexano según el método FDA ($C6_{FDA}$) es como máximo del 2,0 % en peso, tal como, como máximo, 1,9 % en peso o, como máximo, 1,8 % en peso. Puede estar en intervalos como 0,8-1,9 % en peso o 1,0-1,8 % en peso.

25 El módulo de flexión de la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención, cuando se determina según la norma ISO 178, está, preferentemente, en el intervalo de 1.000-2.000 MPa, preferentemente en el intervalo de 1.100-1.900 MPa, más preferentemente en el intervalo de 1200-1750 MPa.

La resistencia al impacto con muescas Charpy NIS + 23 °C se determina según la norma ISO179/1eA a +23 °C. El NIS + 23 °C es de al menos 10 kJ/m², preferentemente al menos 11,5 kJ/m². El NIS + 23 °C normalmente no superará los 80 kJ/m².

30 La composición de polipropileno heterofásico de la presente invención se puede definir adicionalmente por su comportamiento combinado de rigidez/impacto:

Según una realización preferida (I), la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención se caracteriza por un módulo de flexión en un intervalo de 1500-1750 MPa y una resistencia al impacto con muescas Charpy NIS + 23 °C en el intervalo de 11,5-25,0 kJ/m².

35 Según otra realización preferida (II), la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención se caracteriza por un módulo de flexión en el intervalo de 1200-1400 MPa y una resistencia al impacto con muescas Charpy NIS + 23 °C en el intervalo de 30,0-80,0 kJ/m².

40 Como alternativa, la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención se puede definir adicionalmente a través de sus bajas cantidades de extraíbles en hexano según el método FDA ($C6_{FDA}$) y el comportamiento de impacto aún bueno: Por lo tanto, la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención se caracteriza por un nivel de $C6_{FDA}$ de como máximo 2,0 % en peso y una resistencia al impacto con muescas Charpy NIS + 23 °C de al menos 11,5 kJ/m².

45 **Homopolímero de propileno (a)**

50 En el contexto de la presente invención se entiende que el homopolímero de propileno (a) comprende hasta un 1,0 % en peso de comonómeros diferentes al propileno, preferentemente, hasta 0,5 % en peso, más preferentemente hasta 0,3 % en peso.

55 Los comonómeros presentes en el homopolímero de propileno (a) pueden ser etileno y/o una alfa-olefina C4-C10 como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, etc. o una mezcla de los mismos. Se prefiere especialmente que en la presente invención el comonómero sea etileno.

Alternativamente, se prefiere que el homopolímero de propileno (a) consista únicamente en unidades de monómero de propileno.

60 El homopolímero de propileno (a) es un polipropileno isotáctico caracterizado por una alta isotacticidad. Preferentemente, la isotacticidad de péntada <mmmm> determinada por espectroscopia de resonancia magnética nuclear de ¹³C (RMN ¹³C) es al menos del 96 %.

65 Se prefiere que el homopolímero de propileno (a) tenga un alto punto de fusión determinado por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Dicho punto de fusión Tf será de al menos 160 °C, preferentemente en el intervalo de 162 a 170 °C.

Se prefiere además que el homopolímero de propileno (a) tenga un índice de fluidez MFR 230 °C/2,16 kg en el intervalo

de 1,0-6,0 g/10 min, preferentemente, en el intervalo de 1,5-4,5 g/10 min, más preferentemente en el intervalo de 2,0 a 3,5 g/10 min. Como el MFR está relacionado con la viscosidad intrínseca (VI) del homopolímero de propileno (a) a través de su peso molecular, se prefiere además tener una VI medida según la norma ISO 1628/1 en decalina a 135 °C en el intervalo de 2,5-3,4 dl/g, más preferentemente en el intervalo de 2,6-3,2 dl/g, incluso más preferentemente, en el intervalo de 2,7-3,1 dl/g.

El homopolímero de polipropileno (a) puede comprender o consistir en una única fracción de homopolímero de polipropileno (= unimodal), pero también puede comprender una mezcla de diferentes fracciones de homopolímero de polipropileno.

En los casos en que el homopolímero de polipropileno (a) comprenda diferentes fracciones, se entiende que el homopolímero de polipropileno (a) es bimodal o multimodal.

Estas fracciones pueden tener un peso molecular medio diferente, diferente distribución de peso molecular o diferente calidad y/o cantidad de comonomero.

Se prefiere que el homopolímero de polipropileno (a) pueda ser bimodal o multimodal en vista del peso molecular, la distribución del peso molecular o la calidad y/o la cantidad de comonomeros o varios de estos.

Alternativamente, se prefiere que el homopolímero de polipropileno (a) pueda ser unimodal en vista del peso molecular promedio y/o la distribución del peso molecular o el contenido o la calidad de comonomero.

Preferentemente, el homopolímero de propileno (a) está presente en la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención en un intervalo de 80,0 a 95,0 % en peso, como 82,0-94,0 % en peso, tal como 83,0-93,0 % en peso.

De acuerdo con una realización preferida (I), la composición de polipropileno heterofásico comprende 88,0-93,0 % en peso del homopolímero de propileno (a). Las respectivas composiciones combinan una mayor rigidez con una resistencia al impacto limitada pero suficiente. De acuerdo con otra realización preferida (II), la composición de polipropileno heterofásico comprende 82,0-85,5 % en peso del homopolímero de propileno (a). Las respectivas composiciones combinan una mayor resistencia al impacto con una rigidez limitada, pero satisfactoria.

Caucho de etileno-propileno (b)

La composición de polipropileno heterofásico de la presente invención comprende hasta un 20 % en peso de una fase dispersa que comprende un caucho de etileno propileno (b), preferentemente hasta 19,0 % en peso, más preferentemente hasta 18,0 % en peso.

La composición de polipropileno heterofásico de la presente invención comprende al menos 5,0 % en peso de caucho de etileno propileno (b), preferentemente, al menos 6,0 % en peso, más preferentemente, al menos 7,0 % en peso.

De acuerdo con una realización preferida (I), la composición de polipropileno heterofásico comprende 7,0-12,0 % en peso de caucho de etileno propileno (b). Las respectivas composiciones combinan una mayor rigidez con una resistencia al impacto limitada pero suficiente.

De acuerdo con otra realización preferida (II), la composición de polipropileno heterofásico comprende 14,5-18,0 % en peso de caucho de etileno propileno (b). Las respectivas composiciones combinan una mayor resistencia al impacto con una rigidez limitada, pero satisfactoria.

La expresión "fase de caucho de etileno-propileno" denota el material que está esencialmente disperso en la matriz y es soluble en p-xileno en las condiciones descritas como XCS.

La fase de caucho de etileno-propileno está compuesta por unidades de monómero de propileno y etileno, en donde las unidades de monómero de etileno están presentes en una cantidad de 20,0-38,0 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 22,0-37,0 % en peso, tal como 24,0-36,0 % en peso.

La fase de caucho de etileno-propileno se caracteriza por una viscosidad intrínseca medida según la norma ISO 1628/1 en decalina a 135 °C (VI) en el intervalo de 1,4-2,1 dl/g, preferentemente, en el intervalo de 1,5-2,0 dl/g, más preferentemente, en el intervalo de 1,6-2,0 dl/g.

Los cauchos de etileno-propileno se pueden sintetizar en la etapa o etapas posteriores de un proceso de varias etapas, después de que se haya sintetizado el homopolímero de polipropileno (a).

Como alternativa, el caucho de etileno-propileno se puede polimerizar por separado y mezclar con el copolímero aleatorio y el componente de homopolímero en una etapa de mezcla en estado fundido separada.

Se prefiere, que la incorporación del EPR en el homopolímero de polipropileno se realiza durante un proceso de polimerización de múltiples etapas.

Agente nucleante polimérico (c)

5 La composición de polipropileno heterofásico de la presente invención también comprende un agente nucleante polimérico (c).

10 El agente nucleante polimérico de la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención puede ser compuestos vinílicos polimerizados, en particular vinilcicloalcanos, como vinilciclohexano (VCH), poli(vinilciclohexano) (PVCH), vinilciclopentano y vinil-2-metilciclohexano, 3-metil-1-buteno, 3-etil-1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno o mezclas de los mismos. Se prefiere particularmente PVCH.

15 Los agentes nucleantes poliméricos c) pueden incorporarse mediante nucleación en el reactor o mediante la denominada tecnología de lote maestro (tecnología de composición) como se menciona a continuación.

20 En una realización preferida de la presente invención, el agente nucleante polimérico se introduce en el homopolímero de polipropileno por medio de un catalizador modificado, en el reactor (es decir, **nucleación en reactor**), es decir, el catalizador a usar en la catalización de la polimerización de cualquiera del homopolímero de polipropileno a) o el caucho de etileno-propileno b), se somete a una polimerización de un monómero adecuado para que el agente nucleante polimérico produzca en primer lugar dicho agente nucleante polimérico. A continuación, el catalizador se introduce junto con el agente nucleante polimérico obtenido en la etapa de polimerización real de la composición de polipropileno heterofásico.

25 En una realización particularmente preferida de la presente invención, el polímero de propileno se prepara en presencia de tal catalizador modificado para obtener dicho homopolímero de polipropileno hecho en reactor. Con tal catalizador modificado, también es posible llevar a cabo la secuencia de polimerización preferida identificada anteriormente para la preparación de polipropilenos multimodales, incluidos bimodales, mezclados *in situ*.

30 En caso de aplicar nucleación en el reactor, la composición de la invención comprende un homopolímero de propileno obtenido de una etapa de prepolimerización que se lleva a cabo antes de la polimerización de la primera fracción como se ha definido anteriormente. Más preferentemente, dicha fracción es una fracción de homopolímero de propileno.

35 Otra realización, diferente a la mezcla en el reactor mencionada anteriormente, es una mezcla mecánica de un polímero con un agente nucleante, en donde el polímero se produce primero en ausencia de un agente nucleante polimérico y luego se mezcla mecánicamente con el agente nucleante polimérico o con una pequeña cantidad de polímero nucleado o con polímeros, que ya contienen el agente nucleante polimérico (la denominada **tecnología de lote maestro**) para introducir el agente nucleante polimérico en la mezcla de polímeros. La preparación de una composición polimérica hecha en reactor asegura la preparación de una mezcla homogénea de los componentes, por ejemplo, un agente nucleante polimérico distribuido homogéneamente en el homopolímero de polipropileno, incluso a altas concentraciones de agente nucleante polimérico.

45 Como se ha esbozado anteriormente, la **composición polimérica elaborada en reactor** es una realización preferida de la presente invención, aunque también se preparan mezclas mecánicas, por ejemplo, usando tecnología de lote maestro se contemplan en la presente invención.

Agente nucleante o clarificante adicional (d)

50 La composición de polipropileno heterofásico de la presente invención comprende, además del agente nucleante polimérico, al menos otro agente nucleante o clarificante.

55 Este al menos un agente clarificante o nucleante adicional (d) se selecciona de los grupos de agentes clarificantes o nucleantes particulares o solubles como se define en la reivindicación 1. Los agentes nucleantes particulares son (i) ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos o (ii) sales de diésteres de ácido fosfórico. Los agentes nucleantes o clarificantes solubles son sustancias enumeradas en el grupo (iii), es decir, derivados de sorbitol y derivados de nonitol.

60 Se prefieren igualmente agentes de clarificación o nucleación particulares y solubles. Este al menos otro agente nucleante o clarificante (d) se selecciona de los grupos de

(i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos, por ejemplo, benzoato sódico o *terc*-butilbenzoato de aluminio; o sal de Ca de ácido 1,2-ciclohexano dicarboxílico, de la cual se prefiere especialmente la sal de Ca de ácido 1,2-ciclohexano dicarboxílico;

65 (ii) sales de diésteres de ácido fosfórico, por ejemplo, 2,2'-metilénbis(4,6,-di-*terc*-butilfenil)fosfato de sodio o hidroxibis[2,2'-metilén-bis(4,6-di-t-butilfenil)fosfato de aluminio e hidroxibis(2,4,8,10-tetra-*terc*-butil-6-hidroxi-12Hdibenzo (d, g) (1,3,2)dioxafosfocina 6-oxidato)aluminio, en donde se prefiere hidroxibis(2,4,8,10-tetra-*terc*-butil-6-hidroxi-

12H-dibenzo (d, g) (1,3,2) dioxafosfocina 6-oxidato)aluminio,

(iii) agentes nucleantes solubles, a saber, derivados del sorbitol, por ejemplo di(alquilbenciliden)sorbitoles como 1,3:2,4-25 dibencilidensorbitol, 1,3:2,4-di(4-metilbenciliden)sorbitol, 1,3:2,4-di(4-etilbenciliden)sorbitol y 1,3:2,4-Bis(3,4-dimetilbenciliden) sorbitol, así como también derivados de nonitol, por ejemplo, 1,2,3,-tridesoxi-4,6:5,7-bis-O-[(4-propilfenil)metilen]-nonitol.

Es especialmente preferido, que los agentes nucleantes presentes en la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención sean PVCH y sal de calcio de ácido 1,2-ciclohexano dicarboxílico. Se prefiere además, que los agentes nucleantes presentes en la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención consisten en PVCH y sal de calcio de ácido 1,2-ciclohexano dicarboxílico.

Proceso de polimerización

La composición de polipropileno heterofásico según la presente invención puede prepararse mediante cualquier proceso adecuado, incluyendo, en particular, procesos de mezcla tales como mezcla mecánica incluyendo procesos de mezcla y fusión y cualquier combinación de los mismos, así como mezcla *in situ* durante el proceso de polimerización del componente o componentes de polímero de propileno. Estos pueden llevarse a cabo mediante métodos conocidos por el experto en la materia, incluidos los procesos por lotes y los procesos continuos.

Un proceso de múltiples etapas preferido es un proceso de "bucle-fase gaseosa", tal como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) se describe, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, tal como en los documentos EP 0 887 379, WO 92/12182, WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en WO 00/68315.

Un proceso de suspensión-fase gaseosa adecuado adicional es el proceso Spheripol® de Basell.

Sistema catalizador

En el presente documento se describe un posible catalizador para su uso en la producción de la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención:

El catalizador es un catalizador sólido de Ziegler-Natta (ZN-C), que comprende compuestos (CT) de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de la IUPAC, como titanio, un compuesto metálico del Grupo 2 (MC), como magnesio, y un donante interno (DI) que es un compuesto no ftálico, preferentemente, un éster de ácido no ftálico, siendo todavía más preferentemente un diéster de ácido dicarboxílico no ftálico como se describe con más detalle posteriormente. Por lo tanto, el catalizador está, en una realización preferente, completamente libre de compuestos ftálicos no deseados. De forma adicional, el catalizador sólido no tiene ningún material de soporte externo, como sílice o $MgCl_2$, sino que el catalizador está autosoportado.

El catalizador de Ziegler-Natta puede definirse adicionalmente por la forma en que se obtiene. Por consiguiente, el catalizador de Ziegler-Natta se obtiene, preferentemente, mediante un proceso que comprende las etapas de

a)

a₁) proporcionar una solución de al menos un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Ax) que es el producto de reacción de un compuesto metálico (MC) del Grupo 2 y un alcohol monohídrico (A) que comprende además del resto hidroxilo al menos un resto éter opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a₂) una solución de al menos un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Ax') que es el producto de reacción de un compuesto metálico (MC) del Grupo 2 y una mezcla alcohólica del alcohol monohídrico (A) y un alcohol monohídrico (B) de fórmula ROH, opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a₃) proporcionar una solución de una mezcla del compuesto alcoxi del Grupo 2 (Ax) y un compuesto alcoxi metálico del Grupo 2 (Bx) que es el producto de reacción de un compuesto metálico (MC) del Grupo 2 y el alcohol monohídrico (B), opcionalmente en un medio de reacción líquido orgánico; o

a₄) proporcionar una solución del alcóxido del Grupo 2 de fórmula $M(OR_1)_n(OR_2)_mX_{2-n-m}$ o mezcla de alcóxidos del Grupo 2 $M(OR_1)_nX_{2-n'}$ y $M(OR_2)_mX_{2-m'}$, en donde M es metal del Grupo 2, X es halógeno, R₁ y R₂ son grupos alquilo diferentes de C₂ a C₁₆átomos de carbono y $0 \leq n < 2$, $0 \leq m < 2$ y $n+m+(2-n-m) = 2$, siempre que tanto n como m $\neq 0$, $0 < n' \leq 2$ y $0 < m' \leq 2$; y

b) añadir dicha solución de la etapa a) a al menos un compuesto (CT) de un metal de transición del Grupo 4 al 6 y

c) obtener las partículas sólidas del componente catalizador,

y añadir un donante de electrones interno (DI), preferentemente un donante interno (DI) no ftálico, en cualquier etapa anterior a la etapa c).

El donante interno (DI) o el precursor del mismo se añade así preferentemente a la solución de la etapa a) o al compuesto de metal de transición antes de añadir la solución de la etapa a).

Según el procedimiento anterior, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se puede obtener mediante un método de

precipitación o mediante un método de solidificación en emulsión dependiendo de las condiciones físicas, especialmente la temperatura utilizada en las etapas b) y c). También se denomina emulsión en este sistema de aplicación líquido/líquido de dos fases.

5 En ambos métodos (precipitación o solidificación en emulsión) la química del catalizador es la misma.

En el método de precipitación se realiza la combinación de la solución de la etapa a) con al menos un compuesto de metal de transición (CT) en la etapa b) y toda la mezcla de reacción se mantiene al menos a 50 °C, más preferentemente en el intervalo de temperatura de 55 a 110 °C, más preferentemente en el intervalo de 70 a 100 °C, para asegurar la precipitación completa del componente de catalizador en forma de partículas sólidas (etapa c).

En el método de solidificación en emulsión, en la etapa b), la solución de la etapa a) se añade normalmente a al menos un compuesto de metal de transición (CT) a una temperatura inferior, tal como de -10 a menos de 50 °C, preferentemente de -5 a 30 °C. Durante la agitación de la emulsión, la temperatura se mantiene normalmente de -10 a menos de 40 °C, preferentemente de -5 a 30 °C. Las gotículas de la fase dispersa de la emulsión forman la composición de catalizador activa. La solidificación (etapa c) de las gotículas se realiza adecuadamente calentando la emulsión a una temperatura de 70 a 150 °C, preferentemente de 80 a 110 °C. El catalizador preparado mediante el método de solidificación en emulsión se usa preferentemente en la presente invención.

20 En una realización preferida, en la etapa a) se usa la solución de a₂) o a₃), es decir, una solución de (Ax') o una solución de una mezcla de (Ax) y (Bx), especialmente la solución de a₂).

Preferentemente, el metal del Grupo 2 (MC) es magnesio.

25 Los compuestos alcoxi de magnesio como se ha definido anteriormente pueden prepararse *in situ* en la primera etapa del proceso de preparación del catalizador, etapa a), haciendo reaccionar el compuesto de magnesio con el alcohol o alcoholes como se ha descrito anteriormente, o dichos compuestos alcoxi de magnesio pueden prepararse separadamente como compuestos alcoxi de magnesio o incluso pueden estar disponibles comercialmente como compuestos alcoxi de magnesio listos y usarse como tales en el proceso de preparación del catalizador de la invención.

30 Ejemplos ilustrativos de alcoholes (A) son glicol monoéteres. Los alcoholes (A) preferidos son los glicol monoéteres de C₂ a C₄, en donde los restos éter comprenden de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos son 2-(2-etilhexiloxi)etanol, 2-butiloxietanol, 2-hexiloxietanol y éter 1,3-propilenglicol-monobutílico, 3-butoxi-2-propanol, prefiriéndose particularmente 2-(2-etilhexiloxi)etanol y éter 1,3-propilenglicol-monobutílico, 3-butoxi-2-propanol.

Los alcoholes monohídricos ilustrativos (B) son de fórmula ROH, siendo R un resto alquilo C₂-C₁₆ de cadena lineal o ramificada, preferentemente C₄ a C₁₀, más preferentemente un resto alquilo C₆ a C₈. El alcohol monohídrico más preferido es 2-etil-1-hexanol u octanol.

40 Preferentemente, una mezcla de compuestos alcoxi de Mg (Ax) y (Bx) o mezcla de alcoholes (A) y (B), respectivamente, se utilizan y se emplean en una relación molar de Bx:Ax o B:A de 10:1 a 1:10, más preferentemente de 6:1 a 1:6, más preferentemente de 4,1 a 1:4.

45 El compuesto alcoxi de magnesio puede ser un producto de reacción de alcohol(es), como se ha definido anteriormente, y un compuesto de magnesio seleccionado de dialquilmagnesio, alcóxidos de alquilmagnesio, dialcóxidos de magnesio, haluros de alcoximagnesio y haluros de alquilmagnesio. De forma adicional, se pueden usar dialcóxidos de magnesio, diarilóxidos de magnesio, haluros de ariloximagnesio, arilóxidos de magnesio y arilóxidos de alquilmagnesio. Los grupos alquilo pueden ser un alquilo C₁-C₂₀ similar o diferente, preferentemente alquilo C₂-C₁₀.

50 Los compuestos típicos de alquil-alcoximagnesio, cuando se usan, son butóxido de etilmagnesio, pentóxido de butilmagnesio, butóxido de octilmagnesio y octóxido de octilmagnesio. Preferentemente se usa dialquilmagnesio. Los dialquilmagnesios más preferentes son butilooctilmagnesio o butiletilmagnesio.

También es posible que el compuesto de magnesio pueda reaccionar además del alcohol (A) y el alcohol (B) también con un alcohol polihídrico (C) de fórmula R'(OH)_m para obtener dichos compuestos de alcóxido de magnesio. Los alcoholes polihídricos preferidos, si se usan, son alcoholes, en donde R' es un resto hidrocarburo C₂ a C₁₀ de cadena lineal, cíclico o ramificado y m es un número entero de 2 a 6.

60 Los compuestos alcoxi de magnesio de la etapa a) se seleccionan así del grupo que consiste en dialcóxidos de magnesio, diariloximagnesio, haluros de alquioximagnesio, haluros de ariloximagnesio, alcóxidos de alquilmagnesio, alcóxidos de arilmagnesio y arilóxidos de alquilmagnesio. Además puede usarse una mezcla de dihaluro de magnesio y un dialcóxido de magnesio.

65 Los disolventes que se emplearán para la preparación del presente catalizador pueden seleccionarse entre cadenas lineales aromáticas y alifáticas, hidrocarburos ramificados y cíclicos con de 5 a 20 átomos de carbono, más preferentemente de 5 a 12 átomos de carbono, o sus mezclas. Los disolventes adecuados incluyen benceno, tolueno,

cumeno, xileno, pentano, hexano, heptano, octano y nonano. Son particularmente preferidos hexanos y pentanos.

La reacción para la preparación del compuesto alcoxi de magnesio se puede llevar a cabo a una temperatura de 40 °C a 70 °C. La temperatura más adecuada se selecciona según el compuesto de Mg y el alcohol o alcoholes utilizados.

5 El compuesto de metal de transición del Grupo 4 al 6 es, preferentemente, un compuesto de titanio, lo más preferentemente un haluro de titanio, del tipo $TiCl_4$.

10 El donante interno (DI) usado en la preparación del catalizador usado en la presente invención se selecciona preferentemente de (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos, 1,3-diéteres, derivados y mezclas de los mismos. Los donantes especialmente preferidos son diésteres de ácidos dicarboxílicos monoinsaturados, en particular ésteres que pertenecen a un grupo que comprende malonatos, maleatos, succinatos, citraconatos, glutaratos, ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y benzoatos, y cualesquiera derivados y/o mezclas de los mismos. Los ejemplos preferidos son, por ejemplo, maleatos y citraconatos sustituidos, lo más preferentemente citraconatos.

15 En el método de emulsión, el sistema bifásico líquido-líquido puede formarse mediante agitación simple y opcionalmente añadiendo disolvente(s) y aditivos (adicionales), tales como el agente minimizador de turbulencias (AMT) y/o agentes emulgentes y/o estabilizadores de la emulsión, tales como tensioactivos, que se usan de una manera conocida en la técnica para facilitar la formación y/o estabilizar la emulsión. Preferentemente, los tensioactivos son polímeros acrílicos o metacrílicos. Son particularmente preferidos los (met)acrilatos C_{12} a C_{20} no ramificados, tales como polimetacrilato de hexadecilo y polimetacrilato de octadecilo y mezclas de los mismos. El agente minimizador de turbulencias (AMT), si se usan, se selecciona preferentemente de polímeros de α -olefina de monómeros de α -olefina de 6 a 20 átomos de carbono, como poliocteno, polinoneno, polideceno, poliundeceno o dodeceno o mezclas de los mismos. Lo más preferentemente es polideceno.

20 El producto sólido en forma de partículas obtenido por el método de precipitación o de solidificación en emulsión puede lavarse al menos una vez, preferentemente al menos dos veces, lo más preferentemente al menos tres veces con un hidrocarburo aromático y/o alifático, preferentemente con tolueno, heptano o pentano y/o con $TiCl_4$. Las soluciones de lavado también pueden contener donantes y/o compuestos del Grupo 13, como trialquilaluminio, compuestos de alquilaluminio halogenados o compuestos de alcoxialuminio. Los compuestos de aluminio también pueden añadirse durante la síntesis del catalizador. El catalizador puede secarse adicionalmente, como por evaporación o lavado con nitrógeno, o puede convertirse en un líquido aceitoso sin ninguna etapa de secado.

25 El catalizador de Ziegler-Natta obtenido finalmente está deseablemente en forma de partículas que tienen generalmente un intervalo de tamaño promedio de partícula de 5 a 200 nm, preferentemente de 10 a 100. Las partículas son compactas con baja porosidad y tienen un área superficial inferior a 20 g/m^2 , más preferentemente inferior a 10 g/m^2 . Normalmente, la cantidad de Ti es del 1 al 6 % en peso, Mg del 10 al 20 % en peso y donante del 10 al 40 % en peso de la composición de catalizador.

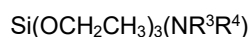
40 La descripción detallada de la preparación de catalizadores se desvela en los documentos WO 2012/007430, EP2610271, EP 2610270 y EP2610272.

El catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se usa preferentemente en asociación con un cocatalizador de alquilaluminio y, opcionalmente, donantes externos.

45 Como componente adicional en el presente proceso de polimerización está presente preferentemente un donante externo (DE). Los donantes externos (DE) adecuados incluyen ciertos silanos, éteres, ésteres, aminas, cetonas, compuestos heterocíclicos y mezclas de estos. Se prefiere especialmente el uso de un silano. Lo más preferido es el uso de silanos de la fórmula general



en donde R^a , R^b y R^c indican un radical hidrocarburo, en particular, un grupo alquilo o cicloalquilo, y en donde p y q son números que varían de 0 a 3, siendo su suma $p + q$ igual a o menor que 3. R^a , R^b y R^c se pueden elegir independientemente entre sí y pueden ser iguales o diferentes. Los ejemplos específicos de tales silanos son (terc-butil) $_2Si(OCH_3)_2$, (ciclohexil)(metil) $Si(OCH_3)_2$, (fenil) $_2Si(OCH_3)_2$ y (ciclopentil) $_2Si(OCH_3)_2$ o de fórmula general



60 en donde R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

65 R^3 y R^4 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo hidrocarburo alifático lineal que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, grupo hidrocarburo alifático ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y grupo hidrocarburo alifático cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. En particular, se prefiere que R^3 y R^4 se seleccionen independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, octilo, decanilo, isopropilo,

isobutilo, isopentilo, *terc*-butilo, *terc*-amilo, neopentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclopentilo y cicloheptilo.

Más preferentemente, tanto R¹ como R² son iguales, aún más preferentemente tanto R³ como R⁴ son un grupo etilo.

- 5 Los donantes externos (DE) especialmente preferentes son el donante pentildimetoxisilano (donante D) o el donante ciclohexilmetildimetoxisilano (donante C).

Además del catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) y el donante externo (DE) opcional se puede usar un cocatalizador. El cocatalizador es preferentemente un compuesto del grupo 13 de la tabla periódica (IUPAC), por ejemplo, un organoaluminio, tal como un compuesto de aluminio, del tipo alquilaluminio, haluro de aluminio o un compuesto de haluro de alquilaluminio. Por consiguiente, en una realización específica, el cocatalizador (Co) es un trialquilaluminio, tal como trietilaluminio (TEAL), cloruro de dialquilaluminio o dicloruro de alquilaluminio o mezclas de los mismos. En una realización específica, el cocatalizador (Co) es trietilaluminio (TEAL).

- 10
15 Ventajosamente, el trietilaluminio (TEAL) tiene un contenido de hidruro, expresado como AlH₃, de menos del 1,0 % en peso con respecto al trietilaluminio (TEAL). Más preferentemente, el contenido de hidruro es menor que 0,5 % en peso y, lo más preferentemente, el contenido de hidruro es menor que 0,1 % en peso.

20 Preferentemente, la relación entre el cocatalizador (Co) y el donante externo (DE) [Co/DE] y/o la relación entre el cocatalizador (Co) y el metal de transición (MT) [Co/MT] deben elegirse cuidadosamente.

25 Por consiguiente, la relación molar de cocatalizador (Co) a donante externo (DE) [Co/DE] debe estar en el intervalo de 5 a 45, preferentemente está en el intervalo de 5 a 35, más preferentemente está en el intervalo de 5 a 25; y opcionalmente la relación molar del cocatalizador (Co) al compuesto de titanio (CT) [Co/CT] debe estar en el intervalo por encima de 80 a 500, preferentemente está en el intervalo de 100 a 350, incluso más preferentemente en el intervalo de 120 a 300.

30 Como se ha mencionado anteriormente, el catalizador de Ziegler-Natta (ZN-C) se modifica, preferentemente, mediante la denominada tecnología BNT durante la etapa de prepolimerización descrita anteriormente para introducir el agente nucleante polimérico.

Tal agente nucleante polimérico es como se ha descrito anteriormente un polímero de vinilo, tal como un polímero de vinilo derivado de monómeros de fórmula.

35 **CH₂ = CH-CHR₁R₂**

40 en donde R₁ y R₂, junto con el átomo de carbono al que están unidos, forman un anillo saturado o insaturado o aromático opcionalmente sustituido o un sistema de anillos condensados, en donde el resto del anillo o anillos condensados contiene de cuatro a 20 átomos de carbono, preferentemente, un anillo de 5 a 12 miembros saturado o insaturado o aromático o un sistema de anillos condensados o representan independientemente un alcano C₄-C₃₀ lineal o ramificado, cicloalcano C₄-C₂₀ o anillo aromático C₄-C₂₀. Preferentemente R₁ y R₂, junto con el átomo de C al que están unidos, forman un anillo saturado o insaturado o aromático de cinco o seis miembros o representan independientemente un grupo alquilo inferior que comprende de 1 a 4 átomos de carbono. Los compuestos de vinilo preferentes para la preparación de un agente nucleante polimérico para usarse según la presente invención son, en particular, vinilcicloalcanos, en particular vinilciclohexano (VCH), vinilciclopentano y vinil-2-metilciclohexano, 3-metil-1-buteno, 3-etil-1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno o mezclas de los mismos. VCH es un monómero particularmente preferente.

50 La relación en peso de compuesto de vinilo a catalizador de polimerización en la etapa de modificación del catalizador de polimerización es, preferentemente, 0,3 o más hasta 40, tal como de 0,4 a 20 o más preferentemente de 0,5 a 15, como de 0,5 a 2,0.

55 La polimerización del compuesto de vinilo, p. ej., VCH, puede hacerse en cualquier fluido inerte que no disuelva el polímero formado (por ejemplo, poliVCH). Es importante asegurar de que la viscosidad de la mezcla final de catalizador/compuesto de vinilo polimerizado/fluido inerte sea suficientemente alta para evitar que las partículas de catalizador se depositen durante el almacenamiento y transporte.

60 El ajuste de la viscosidad de la mezcla puede realizarse antes o después de la polimerización del compuesto de vinilo. Es, por ejemplo, posible llevar a cabo la polimerización en un aceite de baja viscosidad y después de la polimerización del compuesto de vinilo se puede ajustar la viscosidad mediante la adición de una sustancia muy viscosa. Una sustancia tan viscosa puede ser una "cera", tal como un aceite o una mezcla de un aceite con una sustancia sólida o muy viscosa (grasa de aceite). La viscosidad de una sustancia tan viscosa es normalmente de 1.000 a 15.000 cP a temperatura ambiente. La ventaja de usar cera es que se mejora el almacenamiento y la alimentación del catalizador en el proceso. Dado que no es necesario lavar, secar, tamizar ni transferir, se mantiene la actividad del catalizador.

65 La relación en peso entre el aceite y el polímero sólido o muy viscoso es preferentemente menos de 5:1.

Además de las sustancias viscosas, los hidrocarburos líquidos, tal como isobutano, propano, pentano y hexano, también se pueden utilizar como medio en la etapa de modificación.

- 5 Los polipropilenos producidos con un catalizador modificado con compuestos de vinilo polimerizados no contienen esencialmente compuestos de vinilo libres (sin reaccionar). Esto significa que los compuestos de vinilo reaccionarán completamente en la etapa de modificación del catalizador. Para ese fin, la relación en peso del compuesto de vinilo (añadido) al catalizador debe estar en el intervalo de 0,05 a 10, preferentemente inferior a 3, más preferentemente de aproximadamente 0,1 a 2,0 y, en particular, de aproximadamente 0,1 a 1,5. Cabe señalar que no se obtienen beneficios
10 utilizando compuestos de vinilo en exceso.

- De forma adicional, el tiempo de reacción de la modificación del catalizador por polimerización de un compuesto de vinilo debe ser suficiente para permitir la reacción completa del monómero de vinilo, es decir, la polimerización continúa hasta que la cantidad de compuestos de vinilo sin reaccionar en la mezcla de reacción (incluido el medio de polimerización y los reactivos) sea inferior al 0,5 % en peso, en particular, inferior a 2.000 ppm en peso (mostrado mediante análisis). Por lo tanto, cuando el catalizador prepolimerizado contiene un máximo de aproximadamente 0,1 % en peso de compuesto de vinilo, el contenido final de compuesto de vinilo en el polipropileno estará por debajo del límite de determinación usando el método GC-MS (<0,01 ppm en peso). Generalmente, cuando está funcionando a escala industrial, se requiere un tiempo de polimerización de al menos 30 minutos, preferentemente, el tiempo de polimerización es de al menos 1 hora y en particular de al menos 5 horas. Se pueden usar tiempos de polimerización incluso en el intervalo de 6 a 50 horas. La modificación puede llevarse a cabo a temperaturas de 10 a 70 °C, preferentemente de 35 a 65 °C.

- De acuerdo con la invención, los polímeros de propileno nucleados de alta rigidez se obtienen cuando la modificación del catalizador se lleva a cabo en presencia de donantes externos fuertemente coordinados.

Las condiciones generales para la modificación del catalizador de polimerización también se desvelan en el documento WO 00/6831.

- 30 Las realizaciones preferidas como se ha descrito previamente en la presente solicitud con respecto al compuesto de vinilo también se aplican con respecto al catalizador de polimerización de la presente invención y la composición de polipropileno preferida según la presente invención. Los medios adecuados para la etapa de modificación incluyen, además de aceites, también disolventes orgánicos inertes alifáticos de baja viscosidad, tales como pentano y heptano. Además, pueden usarse pequeñas cantidades de hidrógeno durante la modificación.

- 35 Dentro de la expresión "composición de polipropileno heterofásico" en el sentido de las presentes invenciones, se entiende, que la composición aún puede comprender los aditivos habituales para su utilización con poliolefinas, tales como pigmentos (por ejemplo, TiO₂ o negro de humo), estabilizantes, secuestrantes de ácido y/o estabilizadores de UV, lubricantes, agentes antiestáticos, otros agentes nucleantes y agentes de utilización (tales como agentes auxiliares de procesamiento, promotores adhesivos, compatibilizador, etc.) La cantidad de tales aditivos normalmente es del 10 % en peso o menos, preferentemente 5 % en peso o menos.

Artículos y uso:

- 45 En una realización especial, la presente invención contempla artículos extruidos, por ejemplo, películas, láminas, por ejemplo, láminas para procesos de termoconformado, cintas, bolsas o saquitos hechos de la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención.

- 50 En una realización especial adicional, la presente invención contempla artículos como artículos de envasado que comprenden artículos extruidos que comprenden la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención. Especialmente preferidos son los artículos finales, tales como artículos de envasado, que exhiben propiedades de fácil rasgado, lo que significa una resistencia reducida a la propagación del rasgado en al menos una dirección.

- 55 En otra realización especial adicional, la presente invención contempla el uso de tales artículos extruidos hechos de la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención en procesos de envasado o termoconformado, preferentemente, en envasado alimentario.

- 60 Las películas que comprenden la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención se pueden producir con varias técnicas de conversión conocidas, tal como extrusión mediante tecnología de película soplada o fundida, en donde se prefieren igualmente películas sopladas y fundidas.

Las películas según la presente invención pueden someterse a procesos de postratamiento, por ejemplo, procesos de laminación u orientación o tratamientos superficiales como el tratamiento corona.

- 65 Los procesos de orientación pueden ser de orientación monoaxial (MDO) o biaxial, en donde la orientación monoaxial

o la orientación biaxial son igualmente preferidas.

Las películas según la presente invención pueden tener un espesor en el intervalo como máximo de 60 mm o 55 mm o menos.

5 Se prefieren las películas que tienen un espesor de 10 mm o más, tal como al menos 15 mm, 20 mm o más, tal como 25 mm o más.

10 Son muy preferidas las películas que tienen espesores de película de 10 a 55 μm , tal como 15-50 μm . Muy especialmente preferidas son las películas que tienen un espesor de 10-40 μm , tal como de 15-35 μm . Igualmente preferidas son las películas que tienen un espesor de 30-60 μm , tal como de 35-55 μm , como 45-55 μm .

15 Las películas o láminas fundidos para procesos de termoconformado que comprenden la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención pueden tener un espesor de 100-500 μm , tal como 150-400 μm o 200-350 μm .

Tanto las películas sopladas como las fundidas, así como las láminas según la presente invención, pueden tener estructuras de una o varias capas, que comprende una o más capas, como dos, tres o cinco capas, incluso hasta siete, hasta 9 o hasta 12 capas.

20 En estructuras de varias capas, la composición de polipropileno heterofásico según la presente invención puede estar contenida por al menos una de las capas o por más de una capa, como dos o tres capas de la película de varias capas. También puede estar compuesto por todas las capas de la película de varias capas.

25 Está dentro del alcance de la presente invención que una estructura de monocapa puede comprender 1-100 % en peso de la composición de polipropileno heterofásico según la presente invención. Se prefiere que dicha película monocapa comprende 10-90 % en peso, tal como 30-70 % en peso o como 40-60 % en peso o 45-55 % en peso de la composición de polipropileno heterofásico según la presente invención.

30 Además, está dentro del alcance de la presente invención que en el caso de películas de varias capas, cada capa, independientemente de las otras, puede comprender 1-100 % en peso de la composición de polipropileno heterofásico según la presente invención. Se prefiere, que cada capa, independientemente de las demás, comprende 10-100 % en peso, tal como 30-80 % en peso, o como 40-65 % en peso o 45-55 % en peso de la composición de polipropileno heterofásico según la presente invención.

35 **Propiedades mecánicas y ópticas en películas**

Está dentro del alcance de la presente invención que las películas se caracterizan por una alta rigidez y buena transparencia. Por lo tanto, el módulo de tracción determinado según la norma ISO 527-3 en la dirección de la máquina debe estar en el intervalo de 700-1.700 MPa, preferentemente en el intervalo de 800-1.600 MPa. Los valores de turbidez determinados en películas fundidas de 50 mm (turbidez C_{50}) serán del 10,0 % o menos, tal como, como máximo, 9,0, tal como, como máximo, 8,0 o menos.

45 Además, está dentro del alcance de la presente invención que las películas que comprenden la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención tienen bajas cantidades de polímero soluble en hexano ($C_{6\text{FDA}}$), de, como máximo, 2,0 % en peso, tal como, como máximo, 1,9 % en peso o, como máximo, 1,8 % en peso.

Las cantidades de polímero soluble en hexano ($C_{6\text{FDA}}$) pueden estar en intervalos como 0,8-1,9 % en peso o 1,0-1,8 % en peso.

50 Las películas que comprenden la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención muestran muy buenas propiedades ópticas en el sentido de baja turbidez:

Dentro de esta aplicación, las siguientes definiciones deben entenderse como se dan en el presente documento:

Los valores de turbidez se indican con el método de conversión del artículo y su respectivo espesor:

55 B indica película soplada, seguido del espesor en [μm]
C indica LA película fundida seguida del espesor en [μm]
MI indica moldeo por inyección, seguido del espesor en [μm].

Por tanto, se ha medido un valor de Turbidez C_{50} en una película fundida de 50 mm.

60 Los valores de turbidez determinados en películas fundidas de 50 μm (Turbidez C_{50}) serán del 10,0 % o menos, tal como de 9,0 % o inferior, tal como de 8,0 % o inferior.

65 En una realización especial adicional, la presente invención contempla el uso de tales artículos hechos de la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención, preferentemente, en envasado alimentario.

Las películas según la presente invención son muy útiles para su uso en diversas aplicaciones de envasado o para producir artículos de envasado, en donde se prefieren las aplicaciones relacionadas con el envasado de alimentos.

5 Los artículos de envasado que comprenden la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención comprenden bolsas, bolsitas, películas de envoltura o colación, y similares.

A continuación, la presente invención se describirá con más detalle mediante los ejemplos proporcionados a continuación:

10 Ejemplos:

Métodos de medición

Índice de fluidez

15 El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por tanto, de la capacidad de procesamiento, del polímero. Cuanto mayor es el índice de fluidez, menor es la viscosidad del polímero. El MFR₂ del propileno se determina a una temperatura de 230 °C y una carga de 2,16 kg para polipropilenos.

20 Fracción soluble en xileno y fase amorfa

La fracción soluble en xileno (XCS) como se define y describe en la presente invención se determina como sigue: se disolvieron 2,0 g del polímero en 250 ml de p-xileno a 135 °C con agitación. Después de 30 minutos, la solución se dejó enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente y luego se dejó reposar durante 30 minutos a 25 ± 0,5 °C. La solución se filtró con papel de filtro en dos matraces de 100 ml. La solución del primer recipiente de 100 ml se evaporó en flujo de nitrógeno y el residuo se secó al vacío a 90 °C hasta que se alcanzó un peso constante. La fracción soluble en xileno (porcentaje) se puede determinar de la siguiente manera:

$$30 \quad \% \text{ XCS} = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1),$$

en donde m_0 designa la cantidad inicial de polímero (gramos), m_1 define el peso del residuo (gramos), v_0 define el volumen inicial (mililitros) y v_1 define el volumen de la muestra analizada (mililitros).

35 La fracción insoluble en p-xileno a 25 °C (XCU) es entonces igual al 100 %-XCS %.

La solución del segundo matraz de 100 ml se trató con 200 ml de acetona con agitación enérgica. El precipitado se filtró y se secó en un horno de vacío a 90 °C. Esta solución se puede emplear para determinar la parte amorfa (AM) del polímero (% en peso) usando la siguiente ecuación:

$$40 \quad AM = (100 \times m_1 \times v_0) / (m_0 \times v_1)$$

en donde m_0 designa la cantidad inicial de polímero (g), m_1 define el peso del residuo (g), v_0 define el volumen inicial (ml) y v_1 define el volumen de la muestra analizada (ml).

45 Viscosidad intrínseca (VI de XCS)

La viscosidad intrínseca (VI de XCS) se mide según la norma DIN ISO 1628/1, octubre de 1999 (en Decalina a 135 °C) sobre la fracción soluble en xileno (XCS).

50 Cuantificación de microestructura de homopolímero de polipropileno por espectroscopia de RMN

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa se usa para cuantificar la isotacticidad y el contenido de regio-defectos de los homopolímeros de polipropileno. Se registraron espectros de RMN ¹³C{¹H} cuantitativa en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funcionaba a 400,15 y 100,62 MHz para ¹H y ¹³C, respectivamente. Todos los espectros se registraron usando una cabeza de sonda de excitación selectiva de 10 mm optimizada para ¹³C a 125 °C usando gas nitrógeno para todos los elementos neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg del material en 1,2-tetracloroetano-*d*₂ (TCE-*d*₂). Se escogió esta configuración principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación de la distribución de tacticidad (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V.; Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). Se empleó la excitación de pulso único convencional que utiliza el sistema de desacoplamiento WALTZ16 de dos niveles y NOE (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D., Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellecchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Se adquirieron un total de 6.144 (6k) transitorios por espectro utilizando un retardo de reciclado de 3 s. Se procesaron los espectros de RMN cuantitativa de ¹³C{¹H}, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas

informáticos propios. Todos los desplazamientos químicos se toman como referencia interna con respecto a la señal de metilol del elemento pentavalente isotáctico mmmm a 21,85 ppm.

5 La distribución de la tacticidad se cuantificó a través de la integración de la región de metilo entre 23,6 y 19,7 ppm corrigiendo cualquier sitio no relacionado con las estereosecuencias de interés (Busico, V., Cipullo, R., Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 443; Busico, V., Cipullo, R., Monaco, G., Vacatello, M., Segre, A.L., Macromolecules 30 (1997) 6251). La isotacticidad de péntadas se determinó mediante integración directa de la región metilo y se informó como fracción molar o porcentaje de péntadas isotácticas mmmm con respecto a todas las péntadas estéricas, es decir $[mmmm] = mmmm / \text{suma de todas las péntadas estéricas}$. Cuando se corrigieron las integrales apropiadas para la presencia de
10 sitios no directamente asociados con péntadas estéricas.

Se observaron señales características correspondientes a la inserción de propeno regio irregular (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253). La presencia de propeno secundario insertado en forma de regio defectos 2,1 eritro se indicó por la presencia de las dos señales de metilo a 17,7 y 17,2 ppm y se confirmó por la
15 presencia de otras señales características. La cantidad de defectos regionales 2,1 eritro se cuantificó usando la integral promedio (e) de los dos sitios e6 y e8 observados a 17,7 y 17,2 ppm, respectivamente, es decir, $e = 0,5 * (e6 + e8)$. No se observaron las señales características que corresponden a otros tipos de regioirregularidad (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253). La cantidad de propeno primario insertado (p) se cuantificó sobre la base de la integral de todas las señales en la región de metilo (CH3) de 23,6 a 19,7 ppm, prestando
20 atención a corregir para otras especies incluidas en la integral no relacionadas con la inserción primaria y para las señales de inserción primaria excluidas de esta región, tales que $p = CH3 + 2 * e$. El contenido relativo de un tipo específico de defecto regional se informó como la fracción molar o el porcentaje de dicho defecto regional con respecto a todas las formas observadas de inserción de propeno, es decir, la suma de todas las unidades de propeno primarias (1,2), secundarias (2,1) y terciarias (3,1) insertadas, por ejemplo, $[21e] = e / (p + e + t + i)$. La cantidad total de propeno
25 secundario insertado en forma de defectos regionales 2,1-eritro o 2,1-treo se cuantificó como la suma de todas dichas unidades regio irregulares, es decir, $[21] = [21e] + [21t]$.

Cuantificación de la microestructura de copolímero mediante espectroscopía de RMN

30 Se usó espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonomero y la distribución de secuencia de comonomero de los copolímeros, específicamente copolímeros de propeno-co-etileno. Se registraron espectros de RMN $^{13}C\{^1H\}$ cuantitativa en el estado de solución usando un espectrómetro de RMN Bruker Advance III 400 que funcionaba a 400,15 y 100,62 MHz para 1H y ^{13}C , respectivamente. Todos los espectros se registraron usando una cabeza de sonda de excitación selectiva de 10 mm optimizada para
35 ^{13}C a 125 °C usando gas nitrógeno para todos los elementos neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 200 mg de material en 1,2-tetracloroetano- d_2 (TCE- d_2) junto con cromo-(III)-acetilacetato ($Cr(acac)_3$) dando como resultado una solución 65 mM de agente de relajación en disolvente (Singh, G., Kothari, A., Gupta, V., Polymer Testing 28 5 (2009), 475). Se escogió esta configuración principalmente por la alta resolución y espectros cuantitativos necesarios para la determinación precisa del contenido de etileno. Se empleó excitación por pulso único convencional sin NOE, usando un ángulo de punta optimizado, Retardo de reciclaje de 1 s y esquema de desacoplamiento WALTZ16 de dos
40 niveles (Zhou, Z., Kuemmerle, R., Qiu, X., Redwine, D., Cong, R., Taha, A., Baugh, D. Winniford, B., J. Mag. Reson. 187 (2007) 225; Busico, V., Carbonniere, P., Cipullo, R., Pellicchia, R., Severn, J., Talarico, G., Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 11289). Se adquirió un total de 6144 (6k) transitorios por espectro. Se procesaron los espectros de RMN cuantitativa de $^{13}C\{^1H\}$, se integraron y se determinaron las propiedades cuantitativas relevantes a partir de las integrales usando programas informáticos propios. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron indirectamente al grupo metileno central del bloque de etileno (EEE) a 30,00 ppm usando el desplazamiento químico del disolvente. Esta estrategia permitió la referencia comparable incluso cuando esta unidad estructural no estaba
45 presente.

50 Se observaron señales características correspondientes a la inserción de propeno regio irregular (Resconi, L., Cavallo, L., Fait, A., Piemontesi, F., Chem. Rev. 2000, 100, 1253). Se observaron señales características que correspondieron a la incorporación de etileno (Cheng, H. N., Macromolecules 17, 1984, 1950). El contenido de comonomero se calculó como la fracción molar o el porcentaje de etileno incorporado con respecto a todos los monómeros en el copolímero usando el método de Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., Macromolecules 33, 2000, 1157) mediante la integración de
55 múltiples señales que abarcan todo el espectro espectral de ^{13}C . Este método de análisis se eligió por su naturaleza robusta y capacidad para explicar la presencia de inserción de propeno regioirregular cuando fuera necesario. Las regiones de las integrales se ajustaron ligeramente para aumentar la aplicabilidad en todo el intervalo de contenido de comonomero encontrado.

60 Para los sistemas en los que solo se observó la incorporación aislada de etileno (PPEPP), el método de Wang et. al. se modificó para reducir la influencia de integrales distintas de cero utilizadas para cuantificar secuencias de comonomeros de orden superior. En tales casos, el término para el contenido absoluto de etileno se determinó basándose únicamente en

$$65 \quad E = 0,5(S\beta\beta + S\beta\gamma + S\beta\delta + 0,5(S\alpha\beta + S\alpha\gamma))$$

o

$$E = 0,5(I_H + I_G + 0.5(I_C + I_D))$$

- 5 utilizando la misma notación que Wang et. al. (Wang, W-J., Zhu, S., *Macromolecules* 33, 2000, 1157). El término utilizado para el contenido absoluto de propileno (P) no se modificó y la fracción molar de etileno se calculó como

$$[E] = E/(E + P).$$

- 10 El contenido de comonómero en porcentaje en peso se calculó a partir de la fracción molar de la forma habitual, es decir, $[E \% p] = 100 * ([E] * 28,06)/([E] * 28,06 + ((1 - [E]) * 42,08))$.

Polímero soluble en hexano (C6_{FDA})

- 15 La cantidad de polímero extraíble en hexano según el método FDA (registro federal, título 21, Capítulo 1, parte 177, apartado 1520, Anexo B) se determinó a partir de películas producidas en una línea de extrusión de película fundida PM30 con una temperatura de fusión de aproximadamente 220 °C con L/D = 20 y un diámetro de tornillo de 30 mm (zona de alimentación 4 D de largo, 5,8 mm de profundidad, zona de compresión 10 D largo, zona de medición 6 D largo, 2,3 mm de profundidad utilizando un paquete de pantalla 36-400-900-400 malla/cm²). Un troquel de 200 mm
20 con un espacio de troquel de 0,55 a 0,60 mm, velocidad de husillo: 50 r/min, y temperatura del agua del rodillo frío: ambos rodillos a 40 °C (unidad de calefacción-refrigeración), Espacio aéreo: 0,5 mm, Suministro de aire del soplador de cuchilla de aire: 0,1 MPa (1 bar). El espesor de la película es de 100 mm.

- 25 La cantidad de polímero soluble en hexano se determina según el método FDA (registro federal, título 21, Capítulo 1, parte 177, apartado 1520, s. Anexo B) de las muestras de películas preparadas como se ha descrito anteriormente. La extracción se realizó a una temperatura de 50 °C y un tiempo de extracción de 2 horas.

Análisis de DSC, temperatura de fusión (Tf) y temperatura de cristalización (Tc)

- 30 Se midieron los parámetros de DSC con un instrumento de calorimetría de barrido diferencial (DSC) Q2000 de TA Instruments en muestras de 5 a 7 mg. La DSC se opera según la norma ISO 11357/parte 3/método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una tasa de barrido de 10 °C/min en el intervalo de temperaturas de -30 a +225 °C. Se determinan la temperatura de cristalización (Tc) y el calor de cristalización (Hc) a partir de la etapa de enfriamiento, mientras que
35 la temperatura de fusión Tf y el calor de fusión (Cf) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento.

Módulo de flexión

- 40 El módulo de flexión se determina en flexión de 3 puntos según la norma ISO 178 en especímenes fundidos por inyección de 80 x 10 x 4 mm³ preparadas según la norma EN ISO 1873-2.

Prueba de impacto Charpy (NIS)

- 45 La resistencia al impacto con muescas Charpy (NIS) se midió según la norma ISO 179 1eA a +23 °C, usando especímenes de ensayo de barras fundidas por inyección de 80x10x4 mm³ preparadas según la norma EN ISO 1873-2.

Módulo de tracción y alargamiento a la rotura

- 50 Los módulos de tracción en la dirección de la máquina (MD) y transversal (TD) se determinaron según la norma ISO 527-3 en las películas con un espesor de 50 µm a una velocidad de cruceta de 100 mm/min.

Resistencia al desgarro

- 55 La resistencia al desgarro MD/TD se mide en (MD) y transversal (TD) a la dirección de producción según la norma ISO 6383/2 en películas sopladas de 50 µm.

Prueba de Dyna

- 60 La resistencia al impacto de las películas se determina mediante el método Dynatest según la norma ISO7725-2 a 23 °C en películas fundidas de 50 µm de espesor producidas en una línea de películas fundidas monocapa con una temperatura de fusión de 220 °C y una temperatura de rodillo frío de 20 °C con un espesor de 50 µm. El valor W_{rotura} [J/mm] representa la energía de penetración total relativa por mm de espesor que una película puede absorber antes de romperse dividida por el espesor de la película. Cuanto mayor sea este valor, más resistente será el material.

65

Turbidez

La turbidez se determinó según la norma ASTM D1003 en películas sopladas o fundidas con un espesor de 50 µm.

Dentro de esta aplicación, las siguientes definiciones deben entenderse como se dan en el presente documento:

5 Los valores de turbidez se indican con el método de conversión del artículo y su respectivo espesor:

"B" indica película soplada, seguido del espesor en [µm]

"C" indica película fundida seguida del espesor en [µm]

"MI" indica moldeo por inyección, seguido del espesor en [µm].

10

Por tanto, un valor de Turbidez_{C50} indica una medición en una película fundida de 50 µm.

Resistencia al impacto por caída libre de dardo (DDI)

15 La caída del dardo se mide usando la norma ASTM D1709, método A (Técnica de prueba alternativa) de las muestras de película. Se deja caer un dardo con una cabeza semiesférica de 38 mm de diámetro desde una altura de 0,66 m sobre una película sujeta sobre un agujero. Se ensayan conjuntos sucesivos de veinte muestras. Se usa un peso para cada conjunto y el peso se aumenta (o disminuye) de un conjunto a otro en incrementos uniformes. Se calcula y se da el peso resultante en el fallo del 50 % de las muestras.

20

Descripción del material:**Polímero:**

25 1a) Preparación del catalizador

Se añadieron 3,4 litros de 2-etilhexanol y 810 ml de monoéter butílico de propilenglicol (en una relación molar 4/1) a un reactor de 20 l. A continuación, se añadieron lentamente 7,8 litros de una solución al 20 % en tolueno de BEM (butiletilmagnesio) proporcionada por Crompton GmbH a la mezcla de alcohol bien agitada. Durante la adición, la temperatura se mantuvo a 10 °C. Después de la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 60 °C y se continuó mezclando a esta temperatura durante 30 minutos. Finalmente, después de enfriar a temperatura ambiente, el alcóxido de Mg obtenido se transfirió a un recipiente de almacenamiento.

30

Se mezclaron 21,2 g de alcóxido de Mg preparado anteriormente con 4,0 ml de citraconato de bis(2-etilhexilo) durante 5 minutos. Después de mezclar, el complejo de Mg obtenido se utilizó inmediatamente en la preparación del componente catalizador.

35

Se introdujeron 19,5 ml de tetracloruro de titanio en un reactor de 300 ml equipado con un agitador mecánico a 25 °C. La velocidad de mezcla se ajustó a 170 rpm. Se añadió 26,0 del complejo de Mg preparado anteriormente en 30 minutos manteniendo la temperatura a 25 °C. Se añadieron 3,0 ml de Viscoplex 1-254 y 1,0 ml de una solución de tolueno con 2 mg de Necadd 447. Después, se añadieron 24,0 ml de heptano para formar una emulsión. Se continuó mezclando durante 30 minutos a 25 °C. Luego, la temperatura del reactor se elevó a 90 °C en 30 minutos. La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos más a 90 °C. Posteriormente se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se dejó reposar durante 15 minutos a 90 °C.

40

45

El material sólido se lavó 5 veces: Los lavados se realizaron a 80 °C con agitación durante 30 minutos a 170 rpm. Después de detener la agitación, se dejó reposar la mezcla de reacción durante 20-30 minutos y se siguió por sifonaje.

50

Lavado 1: El lavado se realizó con una mezcla de 100 ml de tolueno y 1 ml de donante

Lavado 2: El lavado se realizó con una mezcla de 30 ml de TiCl₄ y 1 ml de donante.

Lavado 3: El lavado se realizó con 100 ml de tolueno.

Lavado 4: El lavado se realizó con 60 ml de heptano.

Lavado 5. El lavado se realizó con 60 ml de heptano durante 10 minutos de agitación.

Posteriormente se detuvo la agitación y la mezcla de reacción se dejó reposar durante 10 minutos disminuyendo la temperatura a 70 °C con el subsiguiente sifonaje, y seguido de burbujeo de N₂ durante 20 minutos para producir un polvo sensible al aire.

55

1b) Modificación VCH del catalizador

60

se añadieron 35 ml de aceite mineral (Parafina Líquida PL68) a un reactor de acero inoxidable de 125 ml seguido de 0,82 g de trietilaluminio (TEAL) y 0,33 g of dicitlopentildimetoxisilano (donante D) en condiciones inertes a temperatura ambiente. Después de 10 minutos, se añadieron 5,0 g del catalizador preparado en 1a (contenido de Ti 1,4 % en peso) y después de 20 minutos adicionales se añadieron 5,0 g de vinilciclohexano (VCH). La temperatura se aumentó hasta 60 °C durante 30 minutos y se mantuvo así durante 20 horas. Por último, la temperatura se disminuyó a 20 °C y la concentración de VCH sin reaccionar en la mezcla de aceite/catalizador se analizó y se encontró que era de 120 ppm

65

en peso.

5 Para la polimerización de los ejemplos de la invención EI1, EI2, EI3, EI4 y EI5, el catalizador preparado según el método del ejemplo 1a se modificó con VCH de la misma forma que se describe en el ejemplo 1b, solo que a una escala mayor. (Contenido de Ti de 3,0 % en peso). Se usaron 41 litros de aceite, 1,79 kg de TEAL, 0,79 kg de donante D, 5,5 kg de catalizador y 5,55 kg de VCH. La concentración de VCH sin reaccionar en la mezcla de aceite/catalizador después de la reacción fue de 150 ppm en peso.

10 Todos los ejemplos de la invención y comparativos se produjeron en una planta piloto Borstar con un reactor de prepolimerización, un reactor de bucle de suspensión y dos reactores en fase gaseosa.

15 El catalizador sólido se utilizó en todos los casos junto con trietilaluminio (TEAL) como cocatalizador y dicitlopentil dimetoxisilano (donante D) como donante. La relación de aluminio a donante fue de 5 mol/mol, la relación TEAL/Ti fue de 90 mol/mol.

Las condiciones de polimerización se indican en la tabla 1.

20 Los ejemplos comparativos se polimerizaron en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta y un donante interno que comprende DEHP (di-etil-hexil-ftalato), sin ejecutar la modificación de VCH a partir de la etapa 1.b anterior.

El ejemplo comparativo EC2 corresponde a E5 como se describe en el documento WO2004/055101, página 16.

El ejemplo comparativo EC3 corresponde a E8 como se describe en el documento WO2004/055101, página 16.

25 El ejemplo comparativo EC4 corresponde a E1 como se describe en el documento EP1661935A1, página 10.

Todos los productos se estabilizaron mezclando en estado fundido en una extrusora de doble husillo co-giratorio a 200-230 °C con 0,2 % en peso de Irganox B225 y 0,1 % en peso de estearato de calcio.

30 Producción de película soplada

35 El ejemplo de la invención EI4 y el ejemplo comparativo EC4 se procesaron adicionalmente en una línea de película soplada enfriada por aire (tipo: Hosokawa Alpine HS 35 HT), con una relación de soplado de 1:2,5 a un espesor final de la película de 50 µm.

Se observó que la relación entre la resistencia al desgarro en la dirección de la máquina (Desgarro MD) y la dirección transversal (Desgarro TD) es bastante alta.

40 Este es otro beneficio de la composición de polipropileno heterofásico de la presente invención para áreas de aplicación, donde se requiere "fácil desgarro".

Producción de película fundida:

45 Las películas se produjeron en una línea piloto de Barmag CAST-Coex, equipada con una extrusora de 60 mm de diámetro y una relación L/D de 30. Se utilizó una matriz de percha con un ancho de matriz de 800 mm y un espacio de matriz de 0,5 mm.

50 Las películas de 50 µm se produjeron en modo fundido con una producción de 60 kg/h, una velocidad lineal de 30 m/min y una temperatura de fusión de 239 °C.

Configuración del rodillo: 1^{er} rodillo: diámetro 400 mm y 15 °C; 2^o rodillo: diámetro 250 mm y 25 °C. Se aplicó fijación eléctrica mediante carga electrostática.

55 Ejemplos de la invención

Tabla 1: Datos de polimerización

		EI1	EI2	EI3	EI4	EI5	EC1
Prepolimerización							
Temperatura	°C	30	30	30	30	30	30
Relación TEAL/Ti	mol/mol	173	173	173	173	173	173
Relación TEAL/Donante	mol/mol	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Reactor de bucle							
Temperatura	°C	80	80	80	80	80	80
Separación	% en peso	45	39	39	46	46	43

ES 2 873 505 T3

(continuación)

		EI1	EI2	EI3	EI4	EI5	EC1
H2/C3	mol/kmol	0,4	0,4	0,4	0,3	0,6	1,0
XCS	% en peso	2,1	2,3	2,4	1,9	1,8	2,6
MFR	g/10min	2,4	2,3	2,4	2,0	2,5	3,6
GPR 1							
Temperatura	°C	80	80	80	80	80	80
Separación	% en peso	47	49	50	46	46	44
H2/C3	mol/kmol	7	7	7	7	7	15
XCS	% en peso	2,0	1,9	1,7	1,7	1,5	2,8
MFR	g/10min	2,5	2,4	2,4	2,5	2,8	12,0
GPR2							
Temperatura	°C	75	75	75	75	75	75
Separación	% en peso	8	12	11	8	8	13
C2/C3	mol/kmol	418	261	223	393	291	513
H2/C2	mol/kmol	387	455	551	391	397	220
C2 total	% en peso	3,88	5,67	4,27	3,93	2,74	6,62
XCS	% en peso	11,0	17,0	15,0	11,0	8,9	17,0
C2(XCS)	% en peso	35,0	30,0	26,0	34,2	29,4	39,0
VI(XCS)	dl/g	1,95	1,77	1,64	1,87	1,87	1,87

Tabla 2: Caracterización mecánica y analítica:

	EI1	EI2	EI3	EI4	EI5	EC1	EC2	EC3	EC4
MFR	2,8	3,0	3,0	2,8	2,9	5,0	3,0	3,1	3,0
Agente nucl. adicional (d)	1250 ppm de HPN20E	1250 ppm de HPN20E	1250 ppm de HPN20E	1250 ppm de HPN20E	1250 ppm de HPN20E	0	1000 ppm de NA21	1000 ppm de NA21	1000 ppm de NA21
Nucleante polimérico (c)	0,3 ppm de PVCH	0,3 ppm de PVCH	0,3 ppm de PVCH	15 ppm de PVCH	15 ppm de PVCH	0	0	0	0
Tc	126	126	126	128	128	118	127	127	125
Tm	166	166	166	167	167	164	166	166	165
[mmmm] (XCU)	97,0	97,2	97,2	97,0	96,9	96,5	n.d.	n.d.	n.d.
V(XCU)	2,97	2,99	2,97	3,06	2,95	2,77	2,95	2,93	2,86
XCS	11,0	17,0	15,0	11,0	8,9	17,0	13,0	16,0	12,0
c ⁶ FDA	1,7	1,7	1,7	1,6	1,4	2,2	n.d.	n.d.	2,0
C2 total	3,88	5,67	4,27	3,93	2,74	6,62	5,72	7,22	3,90
V(XCS)	1,95	1,77	1,64	1,87	1,87	1,87	1,40	1,30	1,80
C2(XCS)	35,0	30,0	26,0	34,2	29,4	39,0	44,5	45,0	29,0
Tg1	-49	-39	-39	-49	-47	-50	n.d.	n.d.	-45
Tg2	0,7	0,7	-0,3	0,1	0,5	5,8	n.d.	n.d.	-1,9
G'	804	716	734	776	806	572	n.d.	n.d.	539
Módulo de flexión	1615	1232	1277	1574	1608	1118	1481	1268	n.d.
NIS+23 °C	20,1	48,7	36,9	27,2	11,5	8,4	16,0	38,0	n.d.

Tabla 3: Propiedades de la película

Propiedades de la película		EI1	EI2	EI3	EI4	EI5	EC1	EC2	EC3	EC4
Módulo de tracción MD de 50um fundido	MPa	1407	892	-	1427	1497	640	960	1084	1316
Módulo de tracción-TD	MPa	1238	817	-	1274	1319	561	820	913	1139
Dyna. Prueba +23 °C	J/mm	12	10	-	12	12	11			11
Turbidez (C50)	%	8	8	-	7	7	22	6	6	7
Película soplada (50um) Módulo de tracción-MD	MPa	-	-	-	1687	-	-	-	-	1572
Módulo de tracción-TD	MPa	-	-	-	1477	-	-	-	-	1314
DDI	9	-	-	-	168	-	-	-	-	174
Turbidez	%	-	-	-	13,8	-	-	-	-	14,2
Desgarro MD	N/mm	-	-	-	3,81	-	-	-	-	4,22
Desgarro TD	N/mm	-	-	-	13,9	-	-	-	-	13,8
Desgarro TD/MD	-	-	-	-	3,65	-	-	-	-	3,28

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polipropileno heterofásico **caracterizada por** un MFR230/2,16 según la norma ISO1133 de, como máximo, 6,0 g/10 min y que comprende
- 5
- a. $\geq 80,0$ % en peso de un homopolímero de polipropileno y
 - b. $\leq 20,0$ % en peso de una fracción de caucho elastomérico de etileno-propileno, y
 - c. un agente nucleante polimérico y
 - d. al menos otro agente nucleante o clarificante
- 10 en donde la composición de polipropileno heterofásico se **caracteriza además por** una fracción soluble en xileno (XCS) del 5,0 al 20,0 % en peso y por que la fracción de caucho de etileno-propileno elastomérico (b) tiene un C2 (XCS) del 20,0 al 38,0 % en peso y en donde el al menos otro agente nucleante o clarificante (d) se selecciona de los grupos de
- 15
- (i) sales de ácidos monocarboxílicos y ácidos policarboxílicos,
 - (ii) sales de diésteres de ácido fosfórico, y
 - (iii) derivados de sorbitol y derivados de nonitol.
- 20
2. Una composición de polipropileno heterofásico según la reivindicación 1, en donde la composición de polipropileno heterofásico se **caracteriza además por** un valor soluble en hexano ($C6_{FDA}$) de $\leq 2,0$ % en peso.
3. Una composición de polipropileno heterofásico según cualquier reivindicación anterior, **caracterizada además por que** la fracción de caucho de etileno-propileno elastomérico (b) tiene una VI de $\geq 1,4$ dl/g
- 25
4. Una composición de polipropileno heterofásico según cualquier reivindicación anterior, **caracterizada además por**
- (I) un módulo de flexión según la norma ISO 178 en un intervalo de 1500-1750 MPa y una resistencia al impacto con muescas Charpy NIS + 23 °C según la norma ISO 179 en el intervalo de 11,5-25,0 kJ/m²
- 30
- (II) un módulo de flexión según la norma ISO 178 en un intervalo de 1200-1400 MPa y una resistencia al impacto con muescas Charpy NIS + 23 °C según la norma ISO 179 en el intervalo de 30,0-80,0 kJ/m².
5. Una composición de polipropileno heterofásico según con cualquier reivindicación anterior, **caracterizada además por que** comprende
- 35
- (I) el 88,0-93,0 % en peso del homopolímero de polipropileno (a) y el 7,0-12,0 % en peso del caucho de etileno propileno (b), O
- (II) el 82,0-85,5 % en peso del homopolímero de polipropileno (a) y el 14,5-18,0 % en peso del caucho de etileno propileno (b).
- 40
6. Una composición de polipropileno heterofásico según cualquier reivindicación anterior que se polimeriza en presencia de un catalizador de Ziegler-Natta, en donde el catalizador de Ziegler-Natta comprende
- 45
- a. compuestos de un metal de transición del Grupo 4 a 6 de la IUPAC,
 - b. un compuesto de metal del Grupo 2 y
 - c. un donante interno, en donde dicho donante interno es un compuesto no ftálico, preferentemente, es un éster de ácido no ftálico
 - d. un cocatalizador y,
 - e. opcionalmente un donante externo.
- 50
7. Una composición de polipropileno heterofásico según la reivindicación 6, en donde el donante interno se selecciona preferentemente de (di)ésteres de (di)ácidos carboxílicos no ftálicos, 1,3-diéteres, derivados y mezclas de los mismos.
8. Una composición de polipropileno heterofásico según cualquier reivindicación anterior, en donde la composición de polipropileno heterofásico está exenta de ésteres de ácido ftálico, así como sus productos de descomposición respectivos.
- 55
9. Artículo extruido que comprende la composición de polipropileno heterofásico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 60
10. Artículo de envasado que comprende el artículo extruido según la reivindicación 9.
11. Uso de la composición de polipropileno heterofásico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en aplicaciones de envasado.